

67

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-219889

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月3日

C 09 K 3/14

B 24 D 3/00

C 04 B 35/10

3 3 0

X

A

C

E

7043-4H

6826-3C

6826-3C

8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全12頁)

⑮ 発明の名称 酸化鉄により植種されたセラミックアルミナ研磨材粒子

⑯ 特 願 平1-321235

⑰ 出 願 平1(1989)12月11日

優先権主張 ⑱ 1988年12月12日 ⑲ 米国(US) ⑳ 282593

㉑ 発 明 者 メリイ ロウ モリス アメリカ合衆国ミネソタ州 セント ポール, 3エム センター(番地なし)

㉒ 発 明 者 トーマス エドワード ウッド アメリカ合衆国ミネソタ州 セント ポール, 3エム センター(番地なし)

㉓ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニユファ クチュアリング カンパニー アメリカ合衆国ミネソタ州 セント ポール, 3エム センター(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化鉄により植種されたセラミックアルミナ研磨材粒子

2. 特許請求の範囲

(1) (a)  $\alpha$ -アルミナ1水和物粒子の分散液を調製する工程;

(b) 前記分散液を結晶酸化鉄粒子により植種する工程;

(c) 前記分散液をゲル化する工程;

(d) 植種され、ゲル化された分散液を乾燥して固体を形成する工程;

(e) 該固体をか焼する工程;

(f) 該乾燥又はか焼された固体を破砕して粒子を形成する工程; 及び

(g) 該か焼された粒子を焼結する工程;

を包含する研磨材粒子を形成する方法において、前記結晶酸化鉄粒子が約150nm未満の平均粒径を有し、しかも前記植種を、前記結晶酸化鉄粒子を前記分散液に添加することにより行うことを特

徴とする前記方法。

(2) 結晶酸化鉄粒子を針鉄鉱、リンセン石、赤鉄鉱、磁鉄鉱、磁赤鉄鉱及びそれらの混合物から選択することを更に特徴とする請求項1記載の方法。

(3) ゲルが改質添加剤の前駆物質を含有することを更に特徴とする請求項1記載の方法。

(4) か焼された固体を破砕して粒子を生成する工程を包含する請求項1記載の方法。

(5) 平均粒径が15nmから100nmまでであることを更に特徴とする請求項1記載の方法。

(6) 平均粒径が20nmから30nmまでであることを更に特徴とする請求項1記載の方法。

(7) 酸化鉄の量が、焼結された研磨材粒子の重量を基準にして約0.05重量%から約10重量%までであることを更に特徴とする請求項1記載の方法。

(8) 請求項1～7の任意の1項に記載の方法により製造されるセラミック研磨材粒子。

(9) 少なくとも一部が請求項8記載のセラミック研磨材粒子を包含する研磨材粒子を包含する研磨

物品。

00 被覆された研摩材製品の形態における請求項9記載の研摩物品。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 技術分野

本発明は $\alpha$ アルミナへの変態 (transformation) を開始するための結晶酸化鉄種子 (結晶核) 材料の存在下にアルミナ水和物を焼結することによるセラミック研摩材粒子の製造及び該研摩材粒子により製造される研摩材製品に関する。

#### 背景技術

少なくとも1種の改質成分の前駆物質と共にアルミナ1水和物をゲル化し、次いで脱水し、焼成することによる、化学的セラミックゾル-ゲル化法による高密度のアルミナをベースとするセラミック研摩材粒子の製造が本願受人の米国特許第4,314,827号明細書 [ライタイサー (Leitheiser) ら] に開示されている。その後に上記のようなセラミック研摩材粒子は、植種 (seeding) 材料をアルミナ水和物と共に包含し

とを混合し、少なくとも1090℃の温度に焼成することによる多結晶アルミナをベースとする研摩材粒子の製造方法を開示している。1987年1月21日刊行のヨーロッパ特許出願第209,084号明細書はゾル-ゲル型セラミック研摩材粒子の製造方法を開示しており、この場合水酸化アルミニウムより成る前駆物質段階材料と高度 (advanced) 前駆物質段階材料とを混合し、乾燥し、か焼し、焼結し、次いで脱水し、か焼し、焼結している。

本願受人の米国特許第4,744,802号明細書 [シュワベル (Schwabel)] は $\alpha$ -アルミナ1水和物を $\alpha$ -アルミナ、酸化鉄又はそれらのそれぞれの前駆物質の粒子により核形成させて $\alpha$ -アルミナ セラミック研摩材粗粒を生成することを開示している。シュワベルの開示は核形成剤の粒径はかなり変動することができることを示しているけれど該開示は $\alpha$ -アルミナの場合約80nmから約100nmまでの粒径が有用であることがわ

て焼成 $\alpha$ -アルミナ中に微細な結晶構造を生じさせることにより改良できることが見出された。アルミナ水和物の焼成により得られる $\alpha$ -アルミナセラミックの、 $\alpha$ -アルミナ種子材料による植種 (結晶核入れ) は公知である。M. クマガイ (Kumagai) 及び G. L. メッシング (Messing) は1984年5月2日のアメリカン セラミック ソサエティー (American Ceramic Society) 大会において、この主題について講演し、後に コミュニケーション オブ ジ アメリカン セラミック ソサエティー (Communication of the American Ceramic Society) 1984年11月号において「エンハンスド デンシフィケーション オブ パーマイト ソル-ゲルス バイ アルファ アルミナ シーディング (Enhanced Densification of Boemite Sol-Gels by Alpha Alumina Seeding)」と題する論文を公表した。米国特許第4,623,364号明細書 [コットリンガー (Cottringer) ら] はミクロン以下の $\alpha$ -アルミナ種子材料と微細なアルミナ水和物粒子

を混合し、少なくとも1090℃の温度に焼成することによる多結晶アルミナをベースとする研摩材粒子の製造方法を開示している。シュワベルの特許明細書は、焼結前における処理中に、その場において、未知の粒径の微粒結晶酸化鉄粒子及び0.2 $\times$ 0.02ミクロメートル (200 $\times$ 20nm) の粒径を有する微粒 $\alpha$ -酸化鉄に変化する硝酸第二鉄 (酸化鉄前駆物質) 溶液による核形成を開示している。シュワベルは、150nm未満の粒径を有する微粒結晶酸化鉄による植種から予想外の性能改良が得られたことをなんら言及していない。

ジェームス (James) L. マックアードル (Mc Ardle) 及びガリー (Gary) L. メッシング (Messing) は アドバンスド セラミック マテリアルズ (Advanced Ceramic Materials)、第3巻、第4号、1988年における「トランスホメーション アンド ミクロストラクチャ コントロール イン パーマイト-デライブド アルミナ バイ フェリック オキシaid シーディング (Transformation and Microstructure Control in Boemite-Derived Alumina by Ferric

oxide Seeding)」と題する論文において、微粒酸化鉄によりアルミナゲルを核形成させて $\alpha$ -アルミナの $\alpha$ -アルミナへの変態を促進することを開示している。核形成剤は、15~90nmの粒度分布を有し、粒子の80%が30nmと70nmとの間である $\alpha$ -アルミナ粒子又は $\alpha$ -酸化鉄粒子のいずれかを包含する。しかしながら該論文は150nm未満の平均粒径を有する結晶酸化鉄核形成粒子の使用から性能において予想外に改良された研摩材粒子を得ることができることを示唆していない。

#### 発明の要約

本発明は改良された研摩材粒子の製造方法を提供する。更に詳しくは該方法は

- (a)  $\alpha$ -アルミナ1水和物粒子の分散液を調整する工程；
- (b) 該分散液に結晶酸化鉄粒子を植種する工程；
- (c) 該分散液をゲル化する工程；
- (d) 該植種され、ゲル化された分散液を乾燥して固体を形成させる工程；

本発明による植種材料として有用な酸化鉄は針鉄鉱 (goethite)、リンセン石 (lepidocrocite)、赤鉄鉱 (hematite) ( $\alpha$ -酸化第二鉄)、磁鉄鉱 (magnetite)、磁赤鉄鉱 (maghemite) 及びそれらの混合物より成る群から選択される。最も好ましい酸化鉄は針鉄鉱、リンセン石及び磁鉄鉱である。

用語「結晶酸化鉄粒子」は加熱された場合に、植種材料として適当である結晶酸化鉄粒子に転化する微粒酸化鉄前駆物質を包含する。例えば焼結中において赤鉄鉱の前駆物質は、 $\alpha$ -アルミナ水和物が $\alpha$ -アルミナに転化する温度以下の温度において、植種に適当な粒径を有する赤鉄鉱に転化する。該用語「結晶酸化鉄粒子」は加熱された場合に結晶酸化鉄粒子に変化しない、例えば或る種の無定形形態の酸化鉄のような微粒形態の酸化鉄を包含しない。このような微粒形態の酸化鉄は一般的にアルミナを植種する代りにアルミナにより植種され、しかもそれら酸化鉄は植種された $\alpha$ -アルミナを生成しない。

(e) 該固体をか焼する工程；

(f) 該乾燥又はか焼された固体を破砕して粒子を形成する工程；及び

(g) 該か焼された粒子を焼結する工程；

を包含し、その改良点は前記結晶酸化鉄粒子が150nm未満の平均粒径を有し、しかも前記植種が前記結晶酸化鉄粒子を前記分散液に添加することにより達成されることを包含する。

結晶酸化鉄種子材料の添加により、分散液中に存在する転移形態 (transitional form) のアルミナの $\alpha$ -アルミナへの変化の変態温度が低下するもしも該結晶酸化鉄種子材料が約150nm未満の平均粒径を有するならば研摩性能において予想外に改良された研摩材粒子が得られる。

以後使用される用語「酸化鉄」は種々の相のアルミナの $\alpha$ -アルミナへの変態 (transformation) を促進する、すべての結晶性酸化形態の鉄をいう本明細書において使用される用語「植種 (seeding)」及び「核形成 (nucleating)」は等価であり、かつそれらは交替可能に使用される

また本発明は研摩材粒子の少なくとも一部が本発明の研摩材粒子である研摩材粒子を含有する新規な研摩材製品をも提供する。好ましい研摩材製品は被覆された研摩材、研摩車のような接合研摩材及び高雅な (lofty) 不鏽研摩材である。

#### 発明の詳細な記載

ゾル-ゲル法からのアルミナをベースとするセラミック材料の製造は通常には約2重量%から殆んど60重量%までの $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物 (ペーマイト) を包含する分散液の調製から始まるけれど他の水和物を使用することもできる。ペーマイトは当業界に周知の種々の技術により製造することができ、あるいは多数の供給者から商業的に入手することができる。市販の物質の例としてはコンデア ヘミー (Condea Chemie) 社製のディスベラル (Disporal) (商標) 及びビスタクミカル (Vista Chemical) 社製のカタバル (Catapal) D を包含する。これらの酸化アルミニウム1水和物はアルファ形態であり、比較的純粋であり (もしいからか包含しているとしても比

較的に少量の、1水和物以外の水和物相を包含する)、かつ高表面積を有する。最終焼成生成物の物性は一般的に分散液用に選択したアルミナ1水和物の型に関係する。

分散液は、仕上り生成物の或る望ましい性質を高め、又は焼結工程の有効性を増大させるために添加することのできる改質添加剤の前駆物質を含有することができる。これらの前駆物質は一般的に可溶性塩、典型的には水溶性塩の形態で添加され、かつ典型的には金属含有化合物より成り、しかもマグネシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、ソッテルビウム、ネオジム、ランタン、ガドリニウム、セリウム、ジスプロシウム、エルビウム、チタンの各酸化物の前駆物質及びそれらの混合物であることができる。分散液中に存在するこれら成分の正確な割合は本発明に対して臨界的ではなく、したがって便宜に変動させることができる。

より一層安定なヒドロゾル又はコロイド分散液

の水の除去、又はこのような技術の或る種の組合せ、のような任意の慣用の技術によって形成することができる。

一たんゲルが形成されたなら、該ゲルは圧縮、成形又は押出しのような任意の便宜な方法によって成形することができ、次いで該成形された物品は乾燥して所望の形状の非き裂体 (uncracked body) を生成することができる。ゲルは該ゲルのあわ立ち温度以下の温度において乾燥すべきである。ゲルの遊離水を除去して固体を形成するためには溶剤抽出を含めて任意の数の脱水方法を使用することができる。

固体が乾燥した後、該固体は切断又は切削して所望の形状に形成することができ、あるいはハンマー、ロールクラッシャーもしくはボールミルのような任意の適当な手段により破砕又は破壊して粒子又は粗粒を形成することができる。固体を細かに砕く任意の方法を使用することができ、用語「破砕 (crushing)」はすべてこのような方法を包含して使用される。該粒子は、表面粗さを増加

を生成させるために通常にはペーマイト分散液にペプタイザー (peptizing agent) を添加する。ペプタイザーとして使用することのできる一塩基酸又は一塩基酸化合物は酢酸、塩酸、ギ酸及び硝酸を包含する。硝酸は好ましいペプタイザーである。多塩基酸は、それらが分散液を速やかにゲル化して取扱いを困難とし、又は追加の成分中に混合するので通常には回避される。若干の市販のペーマイト原料は安定な分散液の形成を促進するために酸力価 (acid titer) (吸収された半酸又は硝酸のような) を有する。

分散液は酸化アルミニウム1水和物とペプタイザーを含有する水とを単に混合すればよい任意の適当な手段により、又は酸化アルミニウム1水和物スラリーを形成し、それにペプタイジング酸 (peptizing acid) を添加することにより形成することができる。一たん分散液が形成されたなら、次いで該分散液をゲル化することが好ましい。ゲルは例えば亜硝酸マグネシウムのような溶解又は分散した金属含有改質添加剤の添加、分散液から

して樹脂接合系における、より良好な接着を得るために、乾燥又は焼成の直後に例えばタンブリングにより機械的にかきまぜることができる。

成形後、該乾燥したゲルは次いで焼して実質的にすべての揮発物を除去し、粒子の種々の成分をセラミック (金属酸化物) に変換させることができる。一般的に該乾燥されたゲルは約400℃と約800℃との間の温度に加熱し、遊離水とすべての結合揮発物の90重量%以上とが除去されるまでこの温度範囲内に保つ。

次いで該焼された材料は約1000℃と約1650℃との間の温度に加熱し、実質的にすべての $\alpha$ -アルミナ1水和物が $\alpha$ -アルミナに転化するまでこの温度範囲内に保つことにより焼結する。

該形成期の目的はこの $\alpha$ -アルミナへの変換を促進することである。勿論、この転化水準を達成するためにセラミックを焼結温度にさらさなければならぬ時間の長さは種々のファクターに関係するけれど通常には約5秒から約48時間まで、好ましくは約5分から約90分までで十分である。

該材料をか焼温度から焼結温度までに急速に加熱すること、粒状材料をサイジング (sizing) すること、スラッシュ廃物を除去するために分散液を遠心分離すること、などのような他の工程を本発明方法に包含させることができる。更に本方法は所望により、個々に記載された工程の二つ又はそれ以上を組み合わせることにより修正することができる。植種はゲル化工程に先立って行うことが好ましいけれども、もしも適当な高せん断混合が採用されてゲル化分散液と種子材料との均一な混合が得られるならばゲル化後に遂行することもできる。慣用のプロセス工程及び材料が本譲受人の米国特許第4, 574, 003号明細書に更に詳しく記載されている。

本発明の最も重要な面は、酸化アルミニウム1水和物分散液内における核形成部位として、作用する、150nm未満の平均粒径を有する結晶酸化鉄の非常に微細な粒子の選択である。分散液中に上記のような酸化鉄結晶核形成材料の非常に微細な粒子が存在することにより、同一又は他の組成

黒色であり、しかも酸素アニオンは立方体の、密に充てんされた結晶構造を形成する。 $\gamma$ -酸化第二鉄又は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ としても知られる磁赤鉄鉱は色彩が褐色であり、八面体部位と四面体部位との間に不規則に分布している鉄原子により密に充てんされた酸素アニオンの立方晶系結晶構造を形成する。

酸化鉄は平均粒径が150nm未満である限り当業界に周知の任意の技術により製造することができる。例えば赤鉄鉱の分散液は、E. マチジエビック (Matijevic) 及びP. シャイナー (Schelner) [ジャーナル オブ コロイダル インターフェース サイエンス (J. Colloidal Interface Science)、第63巻、第3号、1978年、第509~524頁] ならびにB. ボイト (Volgt) 及びA. ゴブラー (Gobler) [クリスタル リサーチ テクノロジー (Crystal Research Technology)、第21巻、1986年、第1177~1183頁] により記載されているように硝酸鉄溶液の熱的処理により製造すること

を有する慣用の、より大きな粒径の核形成材料によって核形成することにより製造された研磨材粒子と比較して全く予想外にも、より良好に作用する研磨材粒子が得られる結果となる。

前述したように有用な酸化鉄は針鉄鉱、リンセン石、赤鉄鉱、磁鉄鉱及び磁赤鉄鉱を包含し、赤鉄鉱、リンセン石及び針鉄鉱が好ましい。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 又は $\alpha$ -オキシ水酸化第二鉄としても知られる針鉄鉱は色彩が黄色であり、斜方晶系 (orthorhombic) 結晶構造を有する。リンセン石すなわち $\gamma$ -オキシ水酸化第二鉄 ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) は色彩がオレンジ色である点を除いて針鉄鉱に類似する。赤鉄鉱、すなわち $\alpha$ -酸化第二鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は5.24g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、1565℃において融解又は分解する。赤鉄鉱は色彩が赤褐色であり、しかも八面体の細孔の約3分の2において鉄原子により密に充てんされた酸素アニオンの六方晶系結晶構造を有する。磁鉄鉱すなわち酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は融点1595℃を有し、色彩が

ができる。リンセン石、すなわち $\gamma\text{-FeOOH}$ は $\text{NaNO}_2$ 溶液による $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化により製造することができる。磁赤鉄鉱すなわち $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は減圧下に $\gamma\text{-FeOOH}$ を脱水することにより得ることができる。 $\gamma\text{-FeOOH}$ は $\gamma\text{-FeOOH}$ を空気中において加熱又は粉砕することにより $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に転化することもできる。針鉄鉱、すなわち $\alpha\text{-FeOOH}$ は水酸化第一鉄の空気酸化により、又は水酸化第二鉄の分散液を高められた温度及び高pHにおいて熟成することにより好都合に合成することができる。鉄の酸化物の製造に対する、そのほかの情報がR. N. シルバ (Silva) の論文「ザ ヒドロリシス オブ アイアン (Ⅱ) (The Hydrolysis of Iron (II))」[レビュー オブ ピュア アプライド ケミストリー (Rev. Pure Applied Chemistry)、第22巻、1972年、第15頁] ならびにT. ミサワ (Hisawa)、K. ハシモト (Hashimoto) 及びS. シモダイラ (Shimodaira) による論文「ザ メカニズム オブ フォーメーション オ

ブ アイアン オキシド アンド オキシヒドロキシドス イン アクウィオス ソリューションズ アト ルームテンペルチュア (The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature) ] [ コロージョン サイエンス (Corrosion Science) 、第14巻、1974年、第131頁] において見出すことができる。

改良された研摩材性能を得るためには、酸化鉄植種材料粒径は150nm未満、好ましくは15～100nm、最も好ましくは20～30nmであるべきである。核形成剤の量は焼成セラミック研摩材粒子の重量を基準にして約0.01～約10重量% (好ましくは約0.01～4重量%) の範囲が好ましい。高水準の酸化鉄は回避すべきである。なぜなら、それらは或る用途において性能を低下させることがあるからである。

使用される酸化鉄のタイプは結晶性及び製造方法によって変動する。該タイプは球状、針状又は平面状であることができる。平均粒径は、細長い

を使用することにより、又はその他の手段により回避することができる。また凝集は酸化鉄植種材料含有分散液を、強くかきまぜた、又は迅速にかくはんした $\alpha$ -アルミナ1水和物の分散液に添加することによっても最小化することができる。

酸化鉄のより小さな結晶粒子の添加により、所与の重量100分率の酸化鉄に対する単位容量当り、同一組成より成る、より大きな粒径の核形成材料によって与えられるよりも、より大きな $\alpha$ -アルミナ結晶成長部位の母集団が与えられる。このような部位は $\alpha$ -アルミナの成長の開始点として作用する。多数の成長部位は焼成中における、より一層迅速かつ完全な $\alpha$ -アルミナの高密度化をもたらす、しかもセラミック中により微細な微細構造を生成させ、セラミックから製造される研摩材粒子の性能を増進させることもできる。しかしながら、本発明の最良に作動する研摩材粒子は必ずしも最高の密度及び最も微細な微細構造を有する必要はなく、又は研摩材粒子を生成する分散液中における核形成部位の最高濃度を有する必要

粒子の場合にその長さである、粒子の最長寸法の大きさをいう。粒径は任意の種々の慣用の方法、例えば透過電子顕微鏡 (TEM) 又は準弾性光散乱 (QELS) によって最長粒子寸法を測定することにより定めることができる。TEMにより調製された顕微鏡写真を使用して、測定することのできる粒子の拡大画像を得ることができる。この目的のためには80,000の倍率が有用であることがわかった。QELSは光の流れを核形成剤粒子の分散液中に投射し、次いで散乱された光の強度における変動の数値分析により粒径を定めることを包含する。これらの技術のそれぞれは当業界に周知であり、このような測定を行う装置は市販されている。

微細な粒径の酸化鉄の使用からの最大の利益を得るためには、酸化鉄植種材料の粒子はアルミナ水和物分散液中に均一に分散すべきである。非常に小さな粒子は凝集する傾向があるので、好ましくは凝集を防止する工程が行われるべきである。凝集は微細な粒径の酸化鉄の非常に希薄な水溶液

はないことが全く予想外にもわかった。実測密度が理論密度の90%以上である場合は研摩材の性能と、本発明により製造された研摩材粒子の密度との間には殆んど直接的な関係はないと思われる。与えられた粒径の酸化鉄種子に対しては研削性能はむしろ酸化鉄種子材料の性質及び前駆物質ペーマイト ソル内における該酸化鉄種子材料の分散均一性と互に関係すると思われ、核形成材料の分散がより一層均一であれば最良の研摩材が得られる。

理論に拘束されるものではないけれど本発明の研摩材無機物 (abrasive mineral) は、酸化鉄の種子粒子の均一な分散が $\alpha$ 相の成長を開始し、それが最終焼成体中の酸化鉄のより一層均質な分散を生ずる結果となるので、より良好に作動すると思われる。酸化鉄は $\alpha$ -アルミナよりも非常に軟らかく、かつ弱い物質であるので研摩材粒子における、大きな、鉄に富む領域の存在は研摩材無機物の物理的無欠性 (physical integrity) を弱め、それにより該研摩材無機物の研摩材性能を減少さ

せる。

酸化鉄核形成材料は認識し得るX線回折パターンを有するのに十分に結晶性である。稠密六方酸素アニオン格子(hexagonal close-packed oxygen anion lattice)を有する赤鉄鉱はパーマイトから誘導されるアルミナからの $\alpha$ -アルミナ変態を植種するに当って非常に効率的である。稠密六方酸素アニオン構造、又は稠密六方構造によく類似する酸素アニオン格子を有しない酸化鉄は、 $\alpha$ -アルミナ変態に対する植種剤(seeding agent)として有効であるために、パーマイトの $\alpha$ -アルミナ変態点以下の温度においてこれら構造の一つに変態し得るべきであると思われる。鉄含有粒子が変態する温度は粒径、結晶度及び不純物の存在によって変動する。最終的な結果は、 $\alpha$ -アルミナ相の成長部位として作用する鉄含有粒子の100分率として定義される植種効果(seeding efficiency)は六方晶系的に密に配置された酸素アニオン格子を有しない酸化鉄に対して低いということであった。

げならばマグネシウムは典型的には熔融塩として溶液に添加され、この熔融塩は焼結中に空中浮遊窒素酸化物を発生させ、該窒素酸化物は捕捉されなければならない、さもなければ環境問題を生じさせることがあるからである。酸化マグネシウムの添加は $\alpha$ -アルミナよりも軟らかい。スピネルの形成をもたらす結果ともなる。しかしながら、それにも拘らず本発明の好ましい研摩材粒子は少量のマグネシアを含むことに注目すべきである。

本発明による改良された研摩材粒子はその理論密度の付近、たとえば95%又はそれ以上から約75%までにわたって変動する密度を有することができる。典型的には本発明の研摩材粒子は3.75g/ccよりも大きい密度と約1.5ミクロメートル未満の平均 $\alpha$ -アルミナ結晶領域の大きさを有する。セラミック材料は実質的に無空隙(void free)であることができ、あるいは該セラミック材料は典型的には内部虫食い形(internal vermicular)の形態、又は細孔の大部分はセラミックの内側にあり、小部分が表面に

酸化鉄核形成材料の粒子の使用は、セラミック中における、及び研摩材粒子のセラミック中の付随する微細な微結晶構造中における、多量の鉄の存在により容易に立証できるけれど、一般的に酸化鉄核形成材料の粒子は焼成後のセラミック中に見出すことができない。焼結中に酸化鉄核形成材料と他の成分とが、どのように互に作用するかは知られていない。核形成後における酸化鉄は $\alpha$ -アルミナと反応して鉄スピネル( $FeAl_2O_4$ )、 $\alpha$ -アルミナとの固溶体、又は(もしもマグネシアが存在すれば)鉄置換されたマグネシウム アルミニウム スピネル構造を形成することができる。

本発明以前において、好ましい $\alpha$ -アルミナをベースとするセラミックは強靱化剤及び焼結助剤として少量のマグネシアを必要とすると考えられていたけれど、鉄の酸化物の粒径が減少するにつれてマグネシアの量も同様に、研摩性能に悪影響を及ぼすことなく減少させ得ることが全く予想外にもわかった。この結果は極めて有利である。な

延びている等軸(equiaxial)細孔の形態の多孔性(porosity)を包含することにより特徴づけられることができる。多孔性は慣用の多孔性測定技術によって正確に測定することは非常に困難である。なぜならば多孔性は表面に延びていない閉鎖された細孔と、表面に延びている開放された細孔との混合であるからである。閉鎖された多孔性はセラミックの耐久性に悪影響を及ぼすとは思われず、しかも実際に或る用途に対して改良された研摩性能を与える場合があることが注目された。

本発明のセラミック研摩材粒子は慣用の研摩材製品に使用することができ、好ましくは融解酸化アルミニウム、炭化ケイ素、ざくろ石(ガーネット)、融解アルミナジルコニアなどのような安価な慣用の研摩材粒子との混合物として使用することができる。

下記の実施例は本発明の或る特定の実施態様の例示である。これらの実施例は本発明を限定するものではない。

実施例

### ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順

下記の手順にしたがうゾルゲル法により研摩材粒子を製造した。

ポリエチレンでライニングした18.9ℓの鋼製容器に室温脱イオン水8700g、70%硝酸水溶液138g、商標ディスパラル (Disperal) のもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末2.760g、及び酸化鉄核形成剤を仕込んだ。ギフォードウッド (Gifford-Wood) ホモジナイザー ミキサー (米国、ニューハンプシャー州、ハドソン市、Greco社製) を使用し、仕込物を高速で5分間にわたり分散させた。得られた分散液と、或る場合にはマグネシウムの硝酸塩を含有する水溶液とを、硝酸マグネシウム8g対上記分散液100gの割合でインラインミキサーを通して計量した。得られたゲルを46cm×66cm×5cmのポリエステルライニングしたアルミニウム製トレイ中に押し出し、そこで該ゲルを100℃における強制通風炉中において乾燥し、脆い固体とした。

### 被覆された研摩材製品の試験及び製造のための一般的手順

ここに記載の実施例の研摩材粒子を、研摩性 (abrasivoness) について試験される被覆された研摩材製品に使用した。該被覆された研摩材製品は慣用の被覆された研摩材の製造手順にしたがって製造した。研摩材粒子をふるいにかけて、ANSI等級50、平均粒径430マイクロメートルとした。次いで慣用の炭酸カルシウム充てんしたフェノール性メーク樹脂 (make resin) 及び慣用の水晶石充てんしたフェノール性サイズ樹脂 (size resin) を使用して該等級50の研摩材粒子をバルカナイズドファイバー製の基材に接合させた。メーク樹脂は88℃において90分間予備硬化し、サイズ樹脂は88℃において90分間予備硬化し、次いで100℃において10時間により最終硬化した。大体の乾燥被覆重量 (g/m<sup>2</sup> において) はメーク樹脂に対して169であり、研摩材粒子に対して530、そしてサイズ樹脂に対して350であった。

得られた乾燥した材料を、銅板間に1.1mmの間隙を有するブラウン (Braun) 型UD微粉砕機を使用して破砕した。破砕された材料をふるいにかけて、0.125mm〜約1mmのふるい寸法の材料を焼成用に保留した。

該ふるいがけされた破砕材料をか焼器の末端に供給した。該か焼器は2.9mの高温帯域を有する直径23cm長さ4.3mのステンレス鋼製の管であり、該管は水平に対して2.4度傾斜しており、6rpmで回転して、その中における滞留時間約15分を与えるものであった。該か焼器は350℃の高温帯域供給末端温度と800℃の出口末端温度とを有した。か焼器からの焼成された生成物を1390℃の焼成炉に供給した。該焼成炉は水平に対して4.4度傾斜し、76cmの高温帯域を有し、10.5rpmで回転する直径8.9cm、長さ1.32mの炭化ケイ素管であり、その中における滞留時間約3.8分を与えるものであった。生成物を焼成炉から室温空気に取り出し、そこで該生成物を金属製容器に採集し室温に冷却した。

硬化された円板をまず慣用的に曲げて硬い接合樹脂を調節可能に破壊し、勾配つきアルミニウム支持パッドに取り付け、1.25cm×18cmの1018軟鋼加工部材の面を研削するために使用した。該円板を5,500rpmで駆動し、この間、支持パッドの勾配つき縁端上に横たわる円板の一部を5.91kgの負荷で加工部材に接触させ、約140cm<sup>2</sup>の円板摩耗路 (disc wear path) を生じさせた。それぞれの円板を使用して、それぞれ1分間、それぞれ合計12分間にわたり、又は任意の1分間の切削において金属5gしか除去されなくなるまでの十分な1分間の時間区分にわたり別個の加工部材を研摩した。

研摩材粒子の性能は一般的に対照に対するパーセントとして示される。すなわち対照例に対する金属の合計除去量は100%に等しく、試験例の研摩材粒子は対照に関連して示される。一つの実施例による試験研摩材粒子を使用して製造された被覆された研摩材製品であって、対照よりも10%良好に作動する該製品は対照の110%の性能



を有する。

#### 対照例

本対照例において使用される研摩材粒子はクビトロン (Cubitron) 研摩材粒子の商標のもとに米国、ミネソタ州セントポール市、3M社から市販されるものであった。クビトロン研摩材粒子は6重量%の $\alpha$ -アルミナにより核形成された $\alpha$ -アルミナ94%と酸化マグネシウム6%とより成るものである。該研摩材粒子を被覆された研摩材に使用し、上記のようにして試験した。

#### 実施例1～4

実施例1～4にしたがって製造された研摩材粒子により種々の酸化鉄核形成剤について実証した。研摩材粒子を前記「ソルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがって製造した。得られた研摩材粒子は大体において $\alpha$ -アルミナ94.5%、酸化マグネシウム4.5%及び酸化鉄1%の組成を有した。被覆された研摩材を製造し、試験し、結果を表Iに示す。

#### 実施例1

酸化ナトリウムの溶液を酸化し、得られた沈殿を水で洗浄してナトリウムイオンを除去し、次いでpH及び酸化速度を調整することによって粒径を調節することにより製造した。

#### 実施例4

本実施例の核形成剤は平均粒径60nmを有する $\delta$ -FeOOHの2.3%固形分の水性スラリーの900gのアリコートとして添加した。 $\delta$ -FeOOH核形成剤は硫酸第一鉄及び水酸化ナトリウムを過酸化水素により酸化し、次いで得られた沈殿を水で洗浄してナトリウムイオンを除去することによって製造した。

表 I

異なる核形成剤により製造した研摩材の比較

実施例 番号	核 形 成 剤	平均粒径 (nm)	全 切 削 量
			(対照に 対する%)
1	$\alpha$ -FeOOH	180	103
2	$\alpha$ -FeOOH	40	111
3	$\gamma$ -FeOOH	60	89
4	$\delta$ -FeOOH	60	102

本実施例は核形成剤として $\alpha$ -FeOOHを包含した。10%FeOOH固形分の水性スラリーの207gのアリコートを仕込物に添加した。酸素の存在下に硫酸第一鉄と水酸化ナトリウムとを反応させて平均粒径180nm及び表面積80m<sup>2</sup>/gを有する針状 $\alpha$ -FeOOHを形成させることにより核形成剤を製造した。粒径は溶液pH、濃度、反応温度及び酸化速度により調節した。沈殿を水で洗浄して過剰のナトリウムイオン及び硫酸イオンを除去した。

#### 実施例2

本実施例の核形成剤は、平均粒径40nm及び表面積200m<sup>2</sup>/gを有する $\alpha$ -FeOOHの10.2%固形分の水性スラリーの203gのアリコートとして添加した。

#### 実施例3

本実施例の核形成剤は平均粒径60nmを有する $\gamma$ -FeOOHの2.5%固形分の水性スラリーの828gのアリコートとして添加した。 $\gamma$ -FeOOH核形成剤は、塩化第二鉄、塩酸及び水

#### 実施例5～6

実施例5及び6の組成物はそれぞれ $\alpha$ -FeOOH核形成剤及びFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>核形成剤を使用した研摩材粒子の性能を比較するものである。研摩材粒子を、被覆された研摩材製品における研摩性について試験し、試験結果を表IIに示す。

#### 実施例5

本実施例の研摩材粒子は成分仕込物の点を除いて前記「ソルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」に概略された手順にしたがって製造した。仕込物は空湿脱イオン水9750g、70%硝酸水溶液150g、商標ディスパラル (Disperal) のもとに販売される $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末2.990g及び $\alpha$ -FeOOH核形成剤の10%固形分水性スラリー311gであった。核形成剤は前記実施例1に記載のものであった。得られた研摩材粒子は大体において94.5%の $\alpha$ -アルミナ、4.5%の酸化マグネシウム及び1%の酸化鉄の組成を有した。

#### 実施例6

脱イオン水の重量が9460gであり、異なった核形成剤を使用した点を除いて前記実施例5と同一の態様において本実施例の組成物を製造し、次いで試験した。核形成剤は60nmの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の3.6%固形分水性スラリーであり、このスラリーの311gを分散液に仕込んだ。硝酸第二鉄1部と硫酸第一鉄2部とを脱イオン水に溶解させ、次いで水酸化アンモニウムを添加して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を沈でんさせることにより核形成剤を製造した。得られた研摩材粒子は大体において94.5%の $\alpha$ -アルミナ、4.5%の酸化マグネシウム及び1%の酸化鉄の組成を有した。

表 II

異なる核形成剤により製造した研摩材の比較

実施例 番 号	核 形 成 剤	全 切 削 量	
		平均粒径 (nm)	(対照に対 する%)
5	$\alpha\text{-FeOOH}$	180	106
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	60	102

本実施例8は核形成剤を、前記実施例2の $\alpha\text{-FeOOH}$ の8%固形分水性スラリーの140gとして添加した点を除いて前記実施例7のとおりであった。

#### 実施例9

本実施例9の研摩材粒子は、成分仕込重量の点、及び硝酸マグネシウムの不存在の点を除いて前記「ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがって製造した。仕込物は室温脱イオン水8.115g、70%硝酸溶液173g、ディスパラルの商標のもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末4.550g、及び前記実施例1の $\alpha\text{-FeOOH}$ 核形成剤の10%固形分水性スラリー170.6gであった。得られた研摩材粒子は大体において99.5%の $\alpha$ -アルミナと0.5%の酸化鉄とを包含した。

#### 実施例10

本実施例10の研摩材粒子は核形成剤を、前記実施例2の $\alpha\text{-FeOOH}$ の8%固形分スラリー

#### 実施例7~10

実施例7~10に概論される手順にしたがって製造される研摩材粒子は酸化鉄核形成剤粒径と、すぐれた研摩材粒子を生成するに必要な酸化マグネシウムの量との間の予想外の関係を例証する。実施例7~10により製造された被覆された研摩材製品の試験結果を表IIIに示す。

#### 実施例7

本実施例7の研摩材粒子は成分の仕込重量の点を除いて前記「ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがうものであった。仕込物は室温脱イオン水9750g、70%硝酸溶液150g、ディスパラルの商標のもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末2.990g、及び前記実施例1の $\alpha\text{-FeOOH}$ 核形成剤の10%固形分水性スラリー112gであった。得られた研摩材粒子は大体において95%の $\alpha$ -アルミナ、4.5%の酸化マグネシウム及び0.5%の酸化鉄を包含した。

#### 実施例8

実施例9のようにして製造した。

表 III

実施例 番 号	平均粒径 (nm)	MgO含量(X)	全 切 削 量	
			(対照に対 する%)	
7	180	4.5	106	
8	40	4.5	117	
9	180	0	70	
10	40	0	106	

核形成剤の平均粒径が減少するにつれて、すぐれた研摩材粒子を得るのに必要な酸化マグネシウムの量の劇的な減少が注目された。この予想外の利点はプロセス コスト (process cost) の減少を要する。なぜなら酸化マグネシウムの量の減少は残留酸化窒素ガスの放出を減少させ(マグネシウムは典型的には硝酸塩として添加されるので)、また $\alpha$ -アルミナよりも軟らかく、或る場合には性能を低下させることのあるマグネシウム アルミナ フレネルの量を減少させるからである。

## 実施例 11~14

実施例 11~14 にしたがって製造される研摩材粒子は、酸化物核形成剤の平均粒径が減少するにつれて、達成される性能の改良を例証する。試験結果は表 IV において見出すことができる。

## 実施例 11

本実施例 11 の研摩材粒子は、他の製造点と共に硝酸マグネシウムを省いた成分仕込物の点を除いて前記「ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」に概論された手順にしたがって合成した。仕込物は室温脱イオン水 10.000g、70%硝酸溶液 233g、ディスベラルの商標のもとに販売される $\alpha$ -酸化アルミニウム 1 水和物粉末 3.899g、及び  $37\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する 400 nm の $\alpha$ -FeOOH 核形成剤の 36% 固形分スラリー 90.3g であった。得られた研摩材粒子は大体において 99.0% の $\alpha$ -アルミナ及び 1.0% の酸化鉄を包含した。

## 実施例 12

本実施例 12 の研摩材粒子は、平均粒径 120

点を除いて前記「ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがうものであった。仕込物は室温脱イオン水 500g、硝酸の 70% 溶液 116.5g、ディスベラル R の商標のもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム 1 水和物粉末 1.945g、及び  $200\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する 40 nm の $\alpha$ -FeOOH 核形成剤の 6% 固形分スラリー 270.8g であった。得られた研摩材粒子は大体において 99.0% の $\alpha$ -アルミナ及び 1.0% の酸化鉄を包含した。

表 IV

実施例番号	平均粒径 (nm)	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全切削量 (g)
11	400	37	548
12	120	120	859
13	250	70	730
14	40	200	1053

核形成剤の平均粒径が減少するにつれて研摩材の性能が増加することが観察できる。

nm 及び表面積  $120\text{ m}^2/\text{g}$  を有する $\alpha$ -

FeOOH の 11% 固形分スラリーの 295g として核形成剤を添加した点を除いて前記実施例 11 のとおりであった。得られた研摩材粒子は大体において 99.5% の $\alpha$ -アルミナ及び 1.0% の酸化鉄を包含した。

## 実施例 13

本実施例 13 の研摩材粒子は成分の仕込量の点を除いて前記「ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがうものであった。仕込物は室温脱イオン水 9.000g、硝酸の 70% 溶液 135g、ディスベラルの商標のもとに販売される $\alpha$ -酸化アルミニウム 1 水和物粉末 2.250g、及び  $70\text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する 250 nm の $\alpha$ -FeOOH 核形成剤の 20.7% 固形分スラリー 82.1g であった。得られた研摩材粒子は大体において 99.0% の $\alpha$ -アルミナ及び 1.0% の酸化鉄を包含した。

## 実施例 14

本実施例 14 の研摩材粒子は成分の仕込量の

## 実施例 16~19

実施例 16~19 にしたがって製造される研摩材粒子の組成物は、核形成剤として $\alpha$ -アルミナを使用する研摩材粒子の性能と本発明による酸化鉄核形成剤を使用する研摩材粒子の性能とを比較するものである。試験結果を表 V に示す。

## 実施例 16

本実施例 16 の研摩材粒子は成分の仕込みの点を除いて前記「ゾルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがって製造した。仕込物は脱イオン水 6951g、硝酸の 70% 溶液 120g、ディスベラルの商標のもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム 1 水和物粉末 3.272g、及び $\alpha$ -アルミナ核形成剤の 1.9% 固形分溶液 646g であった。A-16SG の商標のもとにアルコア (Alcoa) 社から購入した $\alpha$ -アルミナの 55% 固形分スラリーを硝酸で 1.6 と 2.5 との間の pH に酸性化することにより核形成剤を製造した次いでスラリーを希釈して流動性を維持し、アルミナ摩砕媒体 (milling media) の存在下に 25

日間にわたりボールミルにかけた。摩砕されたスラリーを遠心分離し、それを約2年間放置することにより熟成して沈でん物を除去した。上澄み液中に得られた小さな $\alpha$ -アルミナ粒子の粒径は光子相関分光法 (photon correlation spectroscopy) により58nmであることがわかった。得られた研摩材粒子は実質的に100%の $\alpha$ -アルミナであり、 $\alpha$ -アルミナ種子から由来する $\alpha$ -アルミナ約0.5を含有した。

#### 実施例17

本実施例17の研摩材粒子は、成分の仕込みの点を除いて前記「ソルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがって製造した。仕込物は脱イオン水8859g、硝酸の70%溶液160g、デイスパラルの商標のもとに販売される $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末3,900g、及び140nmの $\alpha$ -アルミナ核形成剤の18%固形分スラリー81gであった。核形成剤は、商標AKP-50のもとにスミトモケミカル (Sumitomo Chemical) 社から購入した $\alpha$ -アルミナの懸濁液

を遠心分離して粗い粒子を除去し、次いで非沈降部分の懸濁液を傾しゃすることにより製造し、傾しゃされた部分を使用した。得られた研摩材粒子は実質的に100%の $\alpha$ -アルミナであり、 $\alpha$ -アルミナ種子から由来する $\alpha$ -アルミナの約0.5%を含有した。

#### 実施例18

本実施例18の研摩材粒子は、成分の仕込みの点を除いて前記「ソルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがって製造した。仕込物は脱イオン水8859g、硝酸の70%溶液160g、商標デイスパラルのもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末3,900g、及び $\text{FeSO}_4$ と $\text{NaOH}$ とを反応させることにより製造した40nmの $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ 核形成剤の9.7%固形分溶液8.1gであった。得られた研摩材粒子は実質的に99.5%の $\alpha$ -アルミナと、酸化鉄種子粒子から由来する0.5%の酸化鉄とであった。

#### 実施例19

本実施例19の研摩材粒子は成分の仕込みの点を除いて前記「ソルゲル研摩材粒子の一般的製造手順」にしたがって製造した。仕込物は仕込脱イオン水8569g、硝酸の70%溶液160g、商標デイスパラルのもとに販売されている $\alpha$ -酸化アルミニウム1水和物粉末3,900g、及び $\text{FeSO}_4$ と $\text{NaOH}$ とを反応させることにより製造した180nmの $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ 核形成剤の5.2%固形分スラリー281gであった。得られた研摩材粒子は実質的に99.5%の $\alpha$ -アルミナと酸化鉄種子粒子から由来する0.5%の酸化鉄とであった。

表 V

実施例 番 号	核 形 成 剤	大 き さ (nm)	全 切 削 出 (対 照 に 対 する %)
16	$\alpha$ -アルミナ	58	117
17	$\alpha$ -アルミナ	140	123
18	$\alpha$ - $\text{FeOOH}$	40	110
19	$\alpha$ - $\text{FeOOH}$	180	57

上記のデータから、2種の異なった粒径の $\alpha$ -アルミナにより製造された研摩材粒子の研摩性能における有意の差異は存在しないことが観察された。2種の異なった粒径の $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ により製造された研摩材粒子の間には性能における有意な予想外の差異が存在した。

本発明の若干の実施態様を例証し、かつ記載したけれど、本発明はここに記載され、示された特定の化合物、組成物又は方法に限定されるものではないことを理解すべきである。